

Über die Bildung von Rechtsmilchsäure bei der Autolyse der tierischen Organe.

I. Mitteilung.

Von

J. Mochizuki und R. Arima.

(Aus dem medizinisch-chemischen Institut der Universität zu Kyoto.)

(Der Redaktion zugegangen am 28. August 1906.)

Durch eingehende Untersuchungen hat Adolf Magnus Levy¹⁾ den Nachweis erbracht, daß bei der Autolyse der Leber von Hunden und Rindern sich ein Gemenge von Rechtsmilchsäure und inaktiver Milchsäure in reichlicher Menge bildet. Die Mengenverhältnisse der beiden Milchsäuren variieren erheblich je nach der Versuchsanordnung, und zwar derart, daß bei der aseptischen Autolyse die Rechtsmilchsäure bis zu 40% im Gemisch vorkommt, während bei antiseptischer Autolyse sie nur 10% der gesamten Milchsäure beträgt. Über die Herkunft der neu gebildeten Milchsäuren äußerte sich A. Magnus Levy folgendermaßen: «Nach dem Gesagten darf man in jenen Fällen, wo reichlich Kohlenhydrat vorliegt, auf eine Umwandlung dieses zu Milchsäure schließen: aus welchem Anteil diese Säure entsteht, wenn vorgebildete Kohlenhydrate fehlen, so beim Phloridzintier, kann bloß vermutet werden.»

Die Befunde von A. Magnus Levy veranlassen uns, die autolytischen Produkte einiger tierischen Organe auf Milchsäure zu untersuchen. Wir haben zunächst Stierhoden als Untersuchungsmaterial gewählt.

Die Milchsäurebildung bei der Autolyse der Stierhoden.

Die Stierhoden, die so frisch als möglich vom Schlachthause geholt wurden, wurden von der Kapsel befreit, zer-

¹⁾ Adolf Magnus Levy, Hofmeisters Beitr., Bd. II, S. 261.

kleinert, mit der doppelten Menge Wasser durchgerührt und unter Zusatz von Toluol und Chloroform bei 37—38° C. digeriert. Die digerierte Hodenmasse wurde erst dann auf Milchsäure verarbeitet, nachdem die Sterilität derselben festgestellt war.

Die Darstellung der Milchsäure erfolgte nach der bekannten Methode: Die digerierte Flüssigkeit, die noch ungelöst gebliebene Hodenmasse enthält, wird unter Zusatz von wenig Schwefelsäure zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten mit Barytwasser schwach alkalisch gemacht, durch Durchleiten von Kohlensäure von überschüssigem Baryt befreit und filtriert. Die filtrierte Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade zum Sirup eingedampft und mit Alkohol erschöpft. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wird der Rückstand mit Phosphorsäure stark angesäuert und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt: der beim Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Sirup wird mit wenig Wasser und Bleicarbonat gekocht, filtriert und gründlich gewaschen. Aus den vereinigten Filtraten entfernt man das Blei durch Schwefelwasserstoff, konzentriert stark auf dem Wasserbade und extrahiert mit Äther die Milchsäure, die nach dem Verdunsten des Äthers durch Kochen mit Wasser und Zinkoxyd ins Zinksalz übergeführt wird.

1. Versuch.

Von der zerhackten Hodenmasse wurden 2 Portionen zu 292 g abgewogen, 1. Portion sofort, 2. Portion nach 2tägiger Digestion auf Milchsäure verarbeitet. Es wurden gefunden:

0,1614 g Zinksalz aus der frischen	Hodenmasse
0,3810 „ „ „ „	autolysierten

2. Versuch.

Von der zerkleinerten Hodenmasse wurden 2 Portionen zu 424 g abgewogen, 1. Portion sofort, 2. Portion nach 2tägiger Digestion auf Milchsäure verarbeitet. Es wurden gefunden:

0,2090 g Zinksalz aus der frischen	Hodenmasse
0,6354 „ „ „ „	autolysierten

3. Versuch.

Von der zerkleinerten Hodenmasse wurden 2 Portionen zu 230 g entnommen, von denen die erste sofort auf Milch-

säure verarbeitet wurde, die zweite erst nach 6tägiger Digestion. Es wurden gefunden:

0,1154 g Zinksalz aus der frischen Hodenmasse
0,2920 „ „ „ „ autolysierten „

4. Versuch.

Von der zerkleinerten Hodenmasse wurden 2 Portionen zu 337 g abgewogen, die erste sofort wie in den vorigen Versuchen verarbeitet, die zweite, nachdem sie 12 Stunden bei 37° gehalten worden war. Es wurden gefunden:

0,3212 g Zinksalz aus der frischen Hodenmasse
0,5843 „ „ „ „ autolysierten „

5. Versuch.

Von der zerkleinerten Hodenmasse wurden 5 Portionen zu 449 g abgewogen, die erste sofort verarbeitet, die übrigen zur Digestion angesetzt. Die Ergebnisse des Versuchs sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle I.

Dauer der Autolyse	Gewicht der Hodenmasse g	Gewicht des gewonnenen Zinksalzes g	Bemerkungen
—	449	0,2033	vor der Digestion
2 Tage	449	0,5695	—
4	449	1,0385	—
8	449	0,8812	—
15	449	0,8750	—

Die Untersuchung des Zinksalzes aus den frischen Stierhoden.

Die einzelnen Portionen des Zinksalzes wurden vereinigt und durch Umkrystallisation aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle gereinigt. Das so gereinigte Zinksalz zeigte die charakteristischen Formen des Zinklaktates.

0,3088 g Substanz verloren bei 110° C.	0,0396 g H ₂ O = 12,82% H ₂ O
0,2692 „ „ gaben	0,0900 „ ZnO = 26,83% Zn
0,2231 „ „ verloren bei 110° C.	0,0290 „ H ₂ O = 12,99% H ₂ O
0,1941 „ „ gaben	0,0650 „ ZnO = 26,87% Zn

Berechnet	Gefunden:	
für (C ₃ H ₅ O ₃) ₂ Zn + 2 H ₂ O:	1.	2.
H ₂ O = 12,9%	12,82%	12,99%
Zn = 26,74%	26,86%	26,89%

Zur Bestimmung der spezifischen Drehung des Zinksalzes in wässriger Lösung bedienten wir uns eines Landoltschen Polarisationsapparates mit dreiteiligem Gesichtsfeld.

Gehalt an wasserfreiem Zinksalz in 100 cem Lösung = 4,02 g: Rohrlänge = 1 dm: beobachtete Drehung bei 19,6° C. = - 0,34°. Daraus ergab sich:

$$[\alpha]_D = - 8,45^\circ$$

$$[\alpha]_D^{20^\circ} \text{ für wasserfreies rechts-} \\ \text{milchsaures Zink: } ^1) \\ - 8,6^\circ$$

$$[\alpha]_D^{19,6^\circ} \text{ für unser Zinksalz:} \\ - 8,45^\circ$$

Die analytischen Daten und die optischen Eigenschaften lassen es zweifellos erscheinen, daß das Zinksalz aus den frischen Stierhoden mit dem rechtsmilchsauren Zink identisch ist.

Untersuchung des Zinksalzes aus den autolysierten Stierhoden.

Die gewonnenen Zinksalzmengen wurden vereinigt und durch Umkrystallisation aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle gereinigt. Das so gereinigte Zinksalz schied sich in Krusten aus, welche aus gut ausgebildeten kurzen Prismen mit jederseits 2 Endflächen von verschiedener Größe bestanden.

0,2315 g Substanz verloren bei 110° C.	0,0299 g H ₂ O = 12,91% H ₂ O
0,2016 „ „ gaben	0,0673 „ ZnO = 26,78% Zn
0,3123 „ „ verloren bei 110° C.	0,0396 „ H ₂ O = 12,68% H ₂ O
0,2727 „ „ gaben	0,0917 „ ZnO = 26,98% Zn
0,2529 „ „ verloren bei 110° C.	0,0328 „ H ₂ O = 12,97% H ₂ O
0,3225 „ „ „ „ „ 110° „	0,0408 „ „ = 12,65% „
0,2817 „ „ gaben	0,0950 „ ZnO = 27,06% Zn
0,2171 „ „ verloren bei 110° C.	0,0283 „ H ₂ O = 13,03% H ₂ O
0,1888 „ „ gaben	0,0634 „ ZnO = 26,95% Zn

¹⁾ Landolt, Das optische Drehungsvermögen, 2. Aufl., S. 170.

Berechnet für (C ₃ H ₅ O ₃) ₂ Zn + 2H ₂ O:	Gefunden:					Mittel
	1.	2.	3.	4.	5.	
H ₂ O = 12,9%	12,91%	12,68%	12,97%	12,65%	13,03%	12,85%
Zn = 26,74%	26,78%	26,98%	—	27,06%	26,95%	26,94%

Gehalt an wasserfreiem Zinksalz in 100 ccm Lösung
 = 3,96 g: Rohrlänge = 1 dm; beobachtete Drehung bei 20° C.
 = — 0,33°. Daraus berechnete sich:

$$[\alpha]_D = - 8,33^\circ$$

$$[\alpha]_D^{20} \text{ für wasserfreies rechts-} \\ \text{milchsaures Zink:} \\ - 8,6^\circ$$

$$[\alpha]_D^{20} \text{ für unser Zinksalz:} \\ - 8,33^\circ$$

Wie aus den Analysenwerten und der optischen Eigenschaft hervorgeht, erwies sich das Zinksalz aus den autolytierten Stierhoden vollkommen identisch mit dem rechtsmilchsauren Zink.

Vergleicht man die Ergebnisse der geschilderten Versuche miteinander, so fällt vor allem auf, daß bei der Autolyse der Stierhoden die Rechtsmilchsäure eine gewaltige Zunahme erfahren hat. Da nun die autolytischen Prozesse durch Enzyme bedingt sind, so glauben wir annehmen zu dürfen, daß ein Enzym im Stierhoden vorhanden ist, welches die Fähigkeit besitzt, Rechtsmilchsäure aus irgend einer Substanz zu bilden. Welcher Natur diese Substanz ist, bleibt vorläufig dahingestellt.

Die Untersuchung über die Milchsäurebildung bei der Autolyse des Pankreas, der Milz und der Thymus ist in hiesigem Institut bereits im Gang.